

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01180336 A**

(43) Date of publication of application: **18.07.89**

(51) Int. Cl

B32B 15/08
B21D 22/28

(21) Application number: **63003212**

(22) Date of filing: **12.01.88**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **OYAGI YASHICHI**
HAYASHI TOMOHIKO
NISHIDA HIROSHI

**(54) PREPARATION OF COMPOSITE STEEL
EXCELLENT IN DI MOLDABILITY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a composite steel plate having good corrosion resistance and excellent in DI moldability, by providing an Sn film on both surfaces of a steel plate and further thermally bonding a polybutylene terephthalate film to the upper layer of a chemical forming treatment film becoming the inner surface of a can at a can manufacturing time to quench the same.

CONSTITUTION: An Sn-film is provided on the surface of a steel plate becoming the outer surface of a can at a can manufacturing time and a chemical forming treatment film is provided on the other surface of the steel plate becoming the inner surface of the can and a polybutylene

terephthalate film is thermally bonded to the upper surface of the chemical forming treatment film at temp. of the m.p. or more thereof to be immediately quenched. In this case, by bonding said film at temp. 10W15°C higher than the m.p. of PBT, bonding strength notwithstanding DI molding is obtained. The thickness of the PBT film to be laminated is pref. 10W60 μ m and, when said thickness is below 10 μ m, a large number of film flaws are easily generated on the film after DI molding and corrosion resistance becomes insufficient according to circumstances even when top coat painting is applied and, when the thickness exceeds 60 μ m, the effect on corrosion resistance is not expected too much and a saturated state is already achieved from the aspect of capacity.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-180336

⑤Int.Cl.⁴B 32 B 15/08
B 21 D 22/28

識別記号

104

庁内整理番号

2121-4F
B-7148-4E

⑬公開 平成1年(1989)7月18日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

④発明の名称 D I成形性の優れた複合鋼板の製造方法

⑤特願 昭63-3212

⑥出願 昭63(1988)1月12日

⑦発明者 大八木 八七

福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内

⑦発明者 林 知彦

福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内

⑦発明者 西田 浩

福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内

⑦出願人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑧代理人 弁理士 大関 和夫

明細書

1. 発明の名称

D I成形性の優れた複合鋼板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼板の両面にSn皮膜を有し、さらに製缶時に缶内面となる側の面の上層に化成処理皮膜を有する鋼板を用い、前記化成処理皮膜の上層にポリブチレンテレフタレートフィルムをその融点以上の温度で熱接着した後、直ちに急冷することを特徴とするD I成形性の優れた複合鋼板の製造方法。

(2) 製缶時に缶外表面となる側の鋼板面にSn皮膜を有し、缶内面となる側の面には化成処理皮膜を有する鋼板を用い、前記化成処理皮膜の上層にポリブチレンテレフタレートフィルムをその融点以上の温度で熱接着した後、直ちに急冷することを特徴とするD I成形性の優れた複合鋼板の製造方法。

(3) 製缶時の缶外表面となる面のSn皮膜の上層に化成処理皮膜を形成した鋼板を用いる請求項1又は2記載の方法。

(4) 膜厚が10~60μmのポリブチレンテレフタレートフィルムを用いる請求項1~3のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は缶容器用材料、特にD I缶用材料に関するもので、D I成形性の優れた複合鋼板の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

缶容器を缶体と言う観点から分類すると、天蓋、地蓋、胴から成る3ピース缶と、地蓋と胴が一体となったものと天蓋から成る2ピース缶とに大きく分類される。

2ピース缶は、現在DrD (Draw and Redraw)缶とD I (Draw and Ironing)缶が広く使用されている。

特にD I缶は、ビール缶や炭酸飲料缶として、生活に密着したものとなっており、製造される缶数は年々増加している。

D I缶に使用される材料は、アルミニウム、あ

るいは鋼板にSnめっきを施したぶりきが用いられ、前者をD I - A 缶、後者をD I - S 缶と通常呼んでおり、その使用量はアルミニウムの方が多い。

この理由はいろいろあるが、主な理由はアルミニウムの方がぶりきに比べD I 加工がしやすく、又、材料自体の耐食性も良いので、D I 加工後の缶内面は一回塗装（シングルコート）で済む、と言う点が挙げられる。

一方、ぶりきの場合は、耐食性の点からD I 加工後の缶内面塗装は、二回塗装（ダブルコート）が必要となっている。

このダブルコートは、工程を増やし生産性を下げる同時に、缶コストアップとなっているため、シングルコートで高耐食性が保持できるD I - S 缶用材料の出現が待望されている。

こうした要望に応えるべく、例えば特開昭54-94585号公報や特開昭54-132683号公報に見られるように、鋼板に塗装を施した後、D I 加工を行うといった方法が提案されているが、実用性能、特に耐食性が十分でなく、実用化に至っていない。

耐食性について言えば、上記の提案に比べ、樹脂フィルムを積層させたラミネート材の方が、フィルム厚を適当に選択することで良好なものが得られることは、言うまでもなく周知の事実である。

しかし、樹脂フィルムを積層させたラミネート鋼板をD I 缶用材料として用いるという提案は開示されていない。

（発明が解決しようとする問題点）

前述したように、現在用いられているD I - S 缶用材料としてのぶりきは、耐食性の点からダブルコートが必要で、工程の簡略化と言う観点からシングルコートでD I - A 缶と同等の耐食性を有するD I - S 缶用材料の出現が望まれている。

（問題点を解決するための手段）

本発明は上記の実状に鑑みなされたもので、D I 成形性に優れ、かつシングルコートで耐食性の良いD I - S 缶用材料を、以下の手段によって提供しようとするものである。

即ち、本発明は少なくとも製缶時に缶外面となる側の片面にSn皮膜を有する鋼板の缶内面となる

側の面にポリブチレンテレフタレート（P B T）をP B Tの融点以上の温度で熱接着した後、直ちに急冷して積層させることを特徴とする複合鋼板の製造方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明で鋼板に積層させる、ポリブチレンテレフタレート（P B T）について述べる。

ポリブチレンテレフタレートは、通称P B Tと呼ばれ、飽和多価カルボン酸としてテレフタル酸、飽和多価アルコールとして1, 4ブタジオールを重合してつくられる。

本発明において、このP B Tを積層フィルムとして用い、熱接着後直ちに急冷する理由は次の通りである。

まず第一の理由は、P B Tを用いて、熱接着後、直ちに急冷して積層させた場合、D I 成形性が優れているだけでなく、その後の塗装焼付け工程を経ても質的変化を起こし難い、と言う点にある。

市販されているポリエステルフィルムは、通常その製造工程から二輪延伸フィルムとなっている。

二輪延伸されたフィルムの結晶は配向構造である。この配向構造のポリエステルフィルムラミネート材の場合、D I 加工で缶胴が破断する、いわゆるクリップオフ（clip off）現象が起こる。

このクリップオフは、一度溶融し配向性を壊した状態のラミネート材では起こらないことが発明者らの研究で分かった。

しかし、熱接着後の急冷速度が遅い場合は結晶化が起こり、ひどい時は、透明度がなく白濁化してくる。

この結晶状態のラミネート材でフィルムがまだ透明感がある場合は、例えばD I 成形は前述したように可能であるが、耐衝撃性が劣りD I 成形缶の缶底にフィルムの亀裂が生じ易くなる。

又、熱接着後の急冷速度が遅く、フィルムが白濁した状態のラミネート材の場合、D I 成形は勿論、折り曲げ加工程度でもフィルムに亀裂が入り、ひどい場合は剝離することがある。

これらに対して溶融状態から急速冷却したものは、結晶構造的には非晶質になっており、この状

艦がD I成形性は勿論耐衝撃性も最も良いことが、発明者らの研究結果から見出された。

本発明において、PBTを用いて熱接着後直ちに急冷して積層させる理由はここにある。

更に、PET等は樹脂組成によって異なるが、非晶質状態から110～120℃以上の熱を受けると、再結晶化が起こる。この再結晶化は熱結晶とも呼ばれているが、このエスカルフィルムは、透明度が落ち白濁化していく。そしてこの状態は、二軸延伸し配向性を持った結晶状態とは著しく異なり、ひどい場合は全く加工が出来ず、粉末状に成って板から剝離することがある。又、この様な状態にいたらいいまでも、加工材からのフィルム剝離が起こる場合がある。

発明者らは種々検討した結果、PBTはこの現象が非常に起こり難いことを見いだしたものである。

PBTを用いる第二の理由はPBTの融点が、Snの融点とほぼ同じである、と言う点にある。

本発明はD I缶用材料を目的としたものである

ため、熱接着する樹脂フィルムの融点は重要な点となる。

即ち、現在のところD I缶用材料としての鉄鋼製品としては、Snめっきを施したぶりきが最適で、特にしごき加工を受ける缶外面は、純Snの持つ潤滑作用が重要である。その際、純Sn量は、少なくとも1g/m²は必要である。

一方、Fe-Sn合金は、逆にD I成形性を阻害することも分かっている。

従って、Sn皮膜を有する鋼板に、熱接着ラミネートを行いD I缶に供する場合、Fe-Sn合金の生成に配慮する必要がある。

斯かる意味から、少なくとも外面にSn皮膜を有する鋼板を考えた場合、Snの融点より著しく高い融点の樹脂を、直接熱接着したラミネート材をD I缶用として用いることは基本的には大変難しい。

勿論、生成するSn-Fe合金の量は、当然熱接着する温度及び冷却と言った、ヒートサイクルによって異なることは言うまでもない。

本発明に用いるPBTは、その融点がSnの融点とほぼ同じで、約225～235℃で好都合である。融点が範囲を持つのは、製品の分子量や結晶程度によるものと思われる。

PBTを素地鋼板に熱接着する場合、板温をPBTの融点より10～15℃高い温度で接着し、直ちに急冷することによってD I成形に耐える接着強度が得られる。

従って、本発明においてはSn皮膜を有する鋼板を用いてもSn-Fe合金の生成は非常に少なく、实用上問題とならない。

以上が本発明において、PBTを用い熱接着後直ちに急冷して積層させる理由である。

次に、積層させるPBTのフィルム層を10～60μmに限定した理由について述べる。

下限値である10μm未満では、D I成形後のフィルムに多數の膜欠陥が発生し易く上塗り塗装を行っても、耐食性が十分でない場合がある。

又、上限値である60μmを超えて、耐食性に対してさほど有効ではなく、性能的には緩和し

ている。

更に、60μmを超えた場合は、積層させるフィルム全体を溶融するには、当然相応の熱量が必要であり、そのためD I成形性を阻害するFe-Sn合金を増やすことになる。

斯かる意味から、積層させるPBTフィルムの厚みは10～60μmが好ましく、12～50μmが最も好ましい。

本発明はD I缶用材料に関するものであるが、前述したように、現在、鋼板を素材としてD I缶材料は、Snめっきを施したぶりきが用いられている。

特にD I缶の外面になる面は、しごき加工と言う過激な加工を受けるため、良好な固体潤滑剤である純Sn皮膜は必須となっている。

本発明においてもこの点は変わりなく、Sn皮膜は缶の外面に当たる面は必要で、この場合の皮膜構成は製缶時の缶内面となる側から、PBTフィルム/Sn皮膜/鋼板/Sn皮膜からなるか、又は好ましくはPBTフィルム/化成処

理皮膜/Sn皮膜/鋼板/Sn皮膜/化成処理皮膜からなる。

又、本発明では、従来の鋼板を素材としたD I缶用材料であるぶりきと異なり、缶内面に当たる面、即ちPBTフィルムを積層させる面は、Sn皮膜のない鋼板に化成処理を施しただけのものでも良好なD I成形性と耐食性が得られる。

この理由は、鋼板に化成処理を施しただけのものの場合、Sn皮膜を有する場合より材料自体の耐食性は劣るが、逆にフィルムとの接着力が高くなるため健全な皮膜が保持され易く、従ってD I成形性、耐食性の点で良い方向に作用する。

勿論、接着力は、表面に施す化成処理によってSn皮膜を有する場合も、有しない場合も、共に更に向上することは、言うまでもない。

この場合の皮膜構成は製缶時の缶内面側から、PBTフィルム/化成処理皮膜/鋼板/Sn皮膜からなるか、又このましくはPBTフィルム/化成処理皮膜/鋼板/Sn皮膜/化成処理皮膜となる。

尚、本発明における化成処理とは、通常、ぶり

きに施されているケミカル処理と呼ばれるクロメート処理や、TFS (Tin Free Steel) と呼ばれている鋼板の処理皮膜である、クロム・クロメート処理あるいは磷酸塩処理等を指すものである。

化成処理については、缶外側に当たる面に対しては本発明では必ずしも必須要件ではないが、材料の一次防錆と言う点からは、行っておいた方が好ましい。

次に、ポリブチレンテレフタレートフィルムを鋼板に積層させる方法について述べる。

本発明では、フィルムを鋼板に積層させる方法として、熱接着と言う手段を採用する。熱接着によるフィルムの接着方法は、鋼板を所定の温度に熱する必要がある。

この、鋼板を加熱する方法としては、鋼板を加熱された炉の中を通す方法や、鋼板に通電して加熱する通電加熱、更には誘導加熱等が使用できる。

本発明における熱接着とは、鋼板と接触するフィルムの一部が溶けることで鋼板との接着力を有するようになるのでは不十分で、フィルム全部が

溶融状態になることが必要なのは言うまでもない。

急冷の方法としては、溶融状態から直ちに水の中に浸漬して冷却する方法、水をスプレーノズルで吹き付けて冷却する方法、空気と水の混合である気水を吹き付けて冷却する方法、冷えた空気を吹き付けて冷却する方法、冷却ロールで冷却する方法等があるが、いずれの方法を採用するにせよ十分な冷却速度をとることが重要である。

鋼板の加熱方法及び冷却方法は、使用する設備に合った方法を採用すれば良い。

以上、本発明の構成、作用について説明したが、本発明を実施することにより、良好な連続D I成形性を有すると同時に、耐食性の飛躍的向上により内面塗装の簡略化が容易に可能である。

(実施例)

以下、実施例で本発明の効果を具体的に示す。

(実施例1)

Sn付着量が缶外側となる側2.8g/m²、缶内面となる側0.5g/m²で、かつ該缶内面となる側にクロメート処理を行ったぶりき(板厚0.29mm、

硬度T-1)を通電加熱方式で加熱しておいて上記缶内面側クロメート処理面に、厚みが1.2μm(Aフィルム)、2.4μm(Bフィルム)、3.6μm(Cフィルム)、5.0μm(Dフィルム)のポリブチレンテレフタレート(以下PBTと称す)フィルムを熱接着し、そして板温240℃で水中に浸漬急冷し、各々複合鋼板A、B、C、Dを得た。

こうして得られた複合鋼板A、B、C、Dの連続D I成形性を、缶径211φ(350mmビール缶サイズ)で調べた。その結果は、複合鋼板A、B、C、D共に100缶以上の連続D I成形が可能であった。

更に、D I成形缶のフィルム健全性を調べるために、缶の中に1%NaClに界面活性剤0.2%を含む溶液を入れ、缶体を陽極、白金を陰極として+6Vの過電圧を掛けたときの電流値を測定した。(以下この試験をQTV試験と称す)。

又、D I成形缶の内面にエポキシフェノール系缶用塗料を乾燥塗膜厚が8μになるようにスプレ

ーで上塗り塗装し205°Cで10分焼き付け、この上塗り塗装を行ったDI缶についてもQTV試験を行った。

なお、比較のため市販されているDI-S缶についても、QTV試験を行った。結果を第1表に示す。

第 1 表

	DI加工後 QTV試験 (mA)	上塗り塗装後 QTV試験 (mA)
複合鋼板 A	12.4~13.8	1.1~1.3
複合鋼板 B	4.3~5.7	0.8~1.1
複合鋼板 C	0.9~1.5	0.7~0.9
複合鋼板 D	0.5~1.2	0.5~0.7
DI-S (比較材)	—	0.6~1.2

本発明で得られる複合鋼板は、連続DI成形が可能であり、また第1表から分かるように複合鋼板C、及びD、は上塗り塗装なしでも上塗り塗装を施した市販のDI-S缶と同等の性能が得られ、複合鋼板A、Bの場合でも上塗り塗装一回で市販

のDI-S缶と同等の性能が得られる。

(実施例2)

缶外面に当たる面のSn付着量が2.8g/m²のSn皮膜を有し、缶内面に当たる面はSn皮膜はなく、鋼板にTFSタイプのクロム・クロメート処理を行っただけの鋼板のクロム・クロメート処理皮膜面に実施例1の手順に従い、Aフィルム、Bフィルム、Cフィルム、Dフィルムを熱接着し急冷した。

こうして得られた複合鋼板1(Aフィルム)、2(Bフィルム)、3(Cフィルム)、4(Dフィルム)について、実施例1の手順に従って連続DI成形性、DI成形缶のQTV試験、上塗り塗装後のQTV試験を行った。

その結果、連続DI成形性については、複合鋼板1、2、3、4共に100缶以上の連続DI成形が可能であった。

QTV試験の結果は第2表に示す。

第 2 表

	DI加工後 QTV試験 (mA)	上塗り塗装後 QTV試験 (mA)
複合鋼板 1	11.8~12.3	0.9~1.2
複合鋼板 2	3.8~6.5	0.8~1.0
複合鋼板 3	0.9~1.3	0.6~0.9
複合鋼板 4	0.7~1.0	0.3~0.5
DI-S (比較材)	—	0.6~1.2

本発明で得られる複合鋼板は、連続DI成形が可能であるばかりでなく、得られる缶体は、第2表から分かるように、複合鋼板3及び4は上塗り塗装なしでも上塗り塗装を施した市販のDI-S缶と同等の性能を示す。又複合鋼板1及び2は、上塗り塗装一回で、市販のDI-S缶と同等の性能を示す。

(発明の効果)

以上、説明したように本発明で得られる複合鋼板は、優れたDI成形性を有するばかりではなく、成形後一回の塗装で現行の市販DI-S缶と同等

かそれ以上の特性を示すことから、良好な耐食性を有することが分かる。

従って、製缶メーカーでの工程省略化が可能となり、コストダウンが計ることができ、産業界への効果は大きいものがある。

特許出願人 新日本製鐵株式會社

代理人 大 関 和 夫

